

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-106182

(P2000-106182A)

(43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26	Z
16/44		16/44	P
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D
10/40		10/40	Z
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 20 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-157102

(22) 出願日 平成11年6月3日 (1999. 6. 3)

(31) 優先権主張番号 特願平10-230196

(32) 優先日 平成10年7月31日 (1998. 7. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成11年3月31日～
4月2日 社団法人電気化学会主催の「電気化学会第66
回大会」において文書をもって発表

(71) 出願人 000174965

三井鉱山株式会社

東京都江東区豊洲3丁目3番3号

(72) 発明者 福田 憲二

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 原 陽一郎

福岡県北九州市若松区響町1丁目3番地

三井鉱山株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用負極材料、その製造方法及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解液溶媒の分解を抑制すると共に放電容量
が高く、高速充放電が可能なりチウム二次電池を実現す
るための負極材料、及びその負極材料を用いたリチウム
二次電池を提供する。

【解決手段】 有機物と不活性ガスとの混合ガスであっ
て前記混合ガス中の有機物のモル濃度が2～50%であ
る混合ガスを用いて、黒鉛粒子を流動床反応炉中で90
0～1200℃で化学蒸着処理することによって、黒鉛
粒子と、前記黒鉛粒子の全表面を被覆する結晶性炭素層
とからなり、前記黒鉛粒子の全表面が前記炭素層の炭素
110面とが平行であるリチウム二次電池用負極材料を
形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛粒子と、前記黒鉛粒子の全表面を被覆する結晶性炭素層とからなり、前記黒鉛粒子の全表面が炭素110面で被覆されたことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【請求項2】 リチウムイオンをインターカレーションした負極材料の⁷Li-NMRスペクトルが、塩化リチウム基準ケミカルシフトの40～50ppmと、10～20ppmとに吸収スペクトルを有する請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項3】 炭素層の平均面間隔d₀₀₂が0.337nm未満である請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項4】 炭素層が偏光顕微鏡下に光学的異方性を示す請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項5】 黒鉛粒子として天然黒鉛を用いる請求項1に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載の負極材料を用いて形成したリチウム二次電池。

【請求項7】 黒鉛粒子を流動床式反応炉中で有機物ガス又は有機物と不活性ガスとの混合ガスを用いて化学蒸着処理することにより、黒鉛粒子の表面に炭素層を形成することを特徴とする、黒鉛粒子と前記黒鉛粒子の表面を被覆する結晶性炭素層とからなり、前記黒鉛粒子の表面と前記炭素層の炭素110面とが平行であるリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項8】 混合ガス中の有機物のモル濃度が2～50%で、化学蒸着処理温度が900～1200℃である請求項7に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【請求項9】 黒鉛粒子として天然黒鉛を用いる請求項7に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、大容量で、高電位で、充放電サイクル特性に優れ、且つ電解液の分解を防止したリチウム二次電池を製造することのできる負極材料、その製造方法、及び同負極材料を備えたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が要求されている。また省資源の面からも、繰り返し充放電が可能な高性能の二次電池の開発が要求されている。このような要求に応えることを目的として、従来、高エネルギー密度、軽量、小型、且つ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池が提案されている。

【0003】リチウム二次電池は、電解質の種類によって、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池、全固体リチウム二次電池等に分類される。これらの

二次電池のうち、リチウムイオン二次電池は、リチウム金属二次電池の持つ、急速充電性に劣る問題、サイクル寿命が短い問題、及び安全性に劣る問題等を解決するために開発が続けられている二次電池である。

【0004】リチウム金属二次電池は、負極にリチウム金属が用いられている。これに対し、リチウムイオン二次電池は、負極に炭素材料を用いられている。負極に炭素材料を用いることにより、上記の要求を解決しようとするものである。即ち、リチウム化合物で正極を構成し、炭素材料で負極を構成したリチウムイオン二次電池は、これを充電すると、負極ではリチウムイオンが炭素材料にドーピングされ、いわゆる炭素-リチウム層間化合物が形成される。一方、放電時には、炭素材料の層間からリチウムイオンが脱ドーピングされ、脱ドーピングされたリチウムイオンは再び正極に移動してリチウム化合物に戻る。このような機構で、リチウムイオン二次電池は繰り返し充放電をすることが出来る。

【0005】リチウムイオン二次電池に用いる負極としては、黒鉛系負極と炭素系負極とがある。これらの負極を用いて構成した電池において、実用性を無視して長時間の放電を行う場合は、炭素系負極の放電容量は600mAh/g以上である。この放電容量は黒鉛系負極の実用的使用条件における放電容量の350～370mAh/gと比較して大きい。しかし、実用的な使用条件では、炭素系負極の放電容量は250～300mAh/gであり、黒鉛系負極の実用的使用条件における放電容量の350～370mAh/gよりも低い値である。更に、炭素系負極は、炭素材料の密度が低く、放電圧も低い。このため、炭素系負極を用いた電池は黒鉛系負極を用いた電池に比べて放電エネルギーも劣っている。

【0006】以上の理由から、多くのリチウムイオン二次電池において、黒鉛系負極が用いられている。

【0007】黒鉛系負極を用いるリチウムイオン二次電池の場合、短時間で効率よく充放電が行われるためには、黒鉛系負極の構成粒子である黒鉛が微粒子であることが望ましい。黒鉛を微粒子化することにより、電池内で黒鉛と電解液との接触可能な表面積が増大し、その結果電解液と黒鉛との間におけるリチウムイオンの授受が容易になると考えられる。

【0008】本発明者らはリチウムイオン二次電池の負極に用いる黒鉛を微粒子化することについて研究した。その結果、黒鉛の微粒子化に伴って電池の放電容量の増加は認められた。しかし、黒鉛の微粒子化に伴い電池に必要な充電量も増加し、結果としてクーロン効率が低下することを見出した。更に、黒鉛の微粒子化に伴い、黒鉛と電池の電解液を構成する溶媒との反応性が高くなり、その結果溶媒が分解してガスの発生を著しく高めることを見出した。密閉された電池内にガスが発生すると、電池の内部圧が上昇して電池が爆発する危険性が増大する。従って、電池内部においてガスの発生を抑制す

ることは極めて重要なことである。

【0009】一般に、リチウムイオン二次電池に使用される電解液の主溶媒は、エチレンカーボネート（以下ECと略す）、プロピレンカーボネート（以下PCと略す）等の炭酸エステル類が多い。これらの主溶媒に、 LiPF_6 或は LiBF_4 等の電解質を添加混合して電解液を得ている。PCやEC等の溶媒が、電解液の主溶媒として多く使用されている理由は、これらの溶媒が高い比誘電率と広い作動温度範囲等の好ましい溶媒特性を有するからである。中でもPCは低温で使用できる溶媒である。しかし、前述のようにPCを含む電解液と黒鉛系負極とを電池中で共存させると、PCが分解してガスを発生する。PCの分解は、電池の負極に黒鉛を用いる場合にのみ見られる現象である。炭素系負極を用いる場合には見られない現象である。

【0010】このように、電池において、PCを含む電解液と黒鉛系負極とを共存させると、PCが分解する。その結果、電池のクーロン効率が低下するのみならず、電池の内部圧が上昇して電池が爆発する危険性が增大する。このため、PCを含む電解液に用いてもPCが分解することなく、かつクーロン効率の低下を生じない黒鉛系負極、即ち耐PC性の高い黒鉛系負極の開発が切望されている。

【0011】従来、PCを分解しない低結晶性炭素で黒鉛粒子の表面を被覆することにより、PCの分解を抑制する方法が提案されている。

【0012】このような例としては、化学蒸着法を用いて黒鉛を低結晶性炭素で被覆した複合材料を負極材料として用いる方法（特許第2643035号公報）、黒鉛を平均面間隔 d_{002} が0.337nm以上の炭素で被覆した複合材料を負極材料として用いる方法（特開平5-121066号公報）、並びに黒鉛をアモルファス炭素で被覆した複合材料を負極材料として用いる方法（特開平5-275076号公報）が挙げられる。

【0013】これらの方法により得られた複合材料を用いた負極は、PCの分解を抑制する。しかし、これらの複合材料を負極として用いた電池は、低結晶性炭素を被覆していない黒鉛粒子のみから構成された負極を用いた電池と比較して、実用的な使用条件では放電容量が低いこと、高速充放電ができないこと等の、本来低結晶性炭素に由来する問題を付加することになる。

【0014】リチウムイオン二次電池に用いる炭素系負極又は黒鉛系負極においては、黒鉛系負極は黒鉛系材料に由来する問題を、炭素系負極は炭素系材料に由来する問題を抱えており、これらの問題は互いに相反する。従って、これらの問題を同時に解決するリチウムイオン二次電池用負極材料、及びその負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の開発が切望されている。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、化学蒸

着法を用いて種々の条件下で黒鉛を炭素で被覆し、得られた黒鉛-炭素複合材料をリチウムイオン二次電池用負極材料として評価した。その結果、黒鉛の表面を結晶性炭素で均一、かつ完全に被覆した複合材料をリチウムイオン二次電池の負極として用いる場合、この負極はPC等の分解を確実に抑制すると共に、得られる電池は放電容量が高く、高速充電が可能であり、この負極は従来の低結晶性炭素で被覆された負極材料よりも優れた電極性能を有することを見出した。

【0016】更に、上記の負極材料は、リチウムポリマー二次電池、全固体リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池等のリチウム二次電池のいずれにも用いることができることを見出した。

【0017】更に、リチウムイオンをインターカレーションした上記負極材料の ^7Li -NMRスペクトルを測定した。そして、この ^7Li -NMRスペクトルを検討した結果、この ^7Li -NMRスペクトルは上記負極材料の結晶性の評価に用いることができることを見出した。これらの成果に基づき本発明は完成された。

【0018】従って、本発明は、上記の諸問題を解決し、電解液溶媒の分解を抑制すると共に、放電容量が高く、高速充放電が可能なりチウム二次電池を実現できる負極材料、その製造方法、同負極材料を用いて形成したリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は以下のことを提案するものである。

【0020】〔1〕 黒鉛粒子と、前記黒鉛粒子の全表面を被覆する結晶性炭素層とからなり、前記黒鉛粒子の全表面と前記炭素層の炭素110面で被覆されたことを特徴とするリチウム二次電池用負極材料。

【0021】〔2〕 リチウムイオンをインターカレーションした負極材料の ^7Li -NMRスペクトルが、塩化リチウム基準ケミカルシフトの40～50ppmと、10～30ppmとに吸収スペクトルを有する〔1〕に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0022】〔3〕 炭素層の平均面間隔 d_{002} が0.337nm未満である〔1〕に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0023】〔4〕 炭素層が偏光顕微鏡下に光学的異方性を示す〔1〕に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0024】〔5〕 黒鉛粒子として天然黒鉛を用いる〔1〕に記載のリチウム二次電池用負極材料。

【0025】〔6〕 〔1〕乃至〔5〕の何れかに記載の負極材料を用いて形成したリチウム二次電池。

【0026】〔7〕 黒鉛粒子を流動床式反応炉中で有機物ガス又は有機物と不活性ガスとの混合ガスを用いて化学蒸着処理することにより、黒鉛粒子の全表面に炭素層を形成することを特徴とする、黒鉛粒子と前記黒鉛

粒子の全表面を被覆する結晶性炭素層とからなり、前記黒鉛粒子の表面と前記炭素層の炭素110面とが平行であるリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【0027】〔8〕 混合ガス中の有機物のモル濃度が2～50%で、化学蒸着処理温度が900～1200℃である〔7〕に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【0028】〔9〕 黒鉛粒子として天然黒鉛を用いる〔7〕に記載のリチウム二次電池用負極材料の製造方法。

【0029】以下、本発明を詳細に説明する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明のリチウム二次電池用負極材料は、黒鉛粒子と、その表面を被覆した炭素層とからなる黒鉛-炭素複合材である。前記炭素層は、化学蒸着処理により形成できる、所定の分子配向を有する結晶性炭素である。

【0031】リチウム二次電池の「負極材料」としては、主材料である炭素系又は黒鉛系の負極材料以外にも、ペーストや導電材等の副材料もあるが、本発明において、リチウム二次電池の「負極材料」という場合には、特に断りがない限り、主材料である炭素系又は黒鉛系の負極材料を指すものとする。

【0032】黒鉛粒子の原料に用いる黒鉛は天然黒鉛でも人造黒鉛でもよいが、平均面間隔 d_{002} は0.336nm以下の、高結晶性のものであることが望ましい。原料の黒鉛は、最大粒子径100 μm 以下に粉碎してあることが望ましい。平均粒子径は5～30 μm が好ましく、より好ましくは10～20 μm である。

【0033】黒鉛の粉碎の方法としては、公知の衝撃粉碎方法や磨砕方法等何れの方法でも良い。粉碎後の黒鉛粒子のタップ密度は、特に制限はないが、取扱いの容易さを考慮すると0.7g/cm³以上であることが望ましい。なお、粉碎後の黒鉛粒子のタップ密度が0.7g/cm³未満の場合は、コンパクター、ローラーミル、ディスクミル、又は振動ミル等でこの黒鉛粒子をタップ密度が0.7g/cm³以上になるように圧縮処理することにより、取扱いを容易にすることができる。

【0034】黒鉛粒子を炭素で被覆して黒鉛粒子の外表面に炭素層を形成する方法としては、黒鉛粒子をピッチ又は樹脂と混練して被覆した後、この混練被覆物を炭化する方法や、静置式の固定床化学蒸着処理法が知られている。

【0035】ピッチ又は樹脂と黒鉛とを混練被覆後炭化する方法は、被覆したピッチや樹脂が炭化する際に生ずる収縮により炭化物表面に亀裂や剥離が発生し、黒鉛粒子を完全に炭素で被覆することが出来ない。

【0036】静置式の固定床化学蒸着処理法は、例えば石英管中に備えた黒鉛板上に黒鉛粒子を静置し、石英管内に炭素源となる有機物と希釈ガスとからなる混合ガス

を供給しながら有機物の熱分解温度以上に加熱する方法である。この方法においては、混合ガスと黒鉛粒子とが接触する部分だけしか、黒鉛粒子は炭素で被覆されない。そのため、固定床化学蒸着処理法で黒鉛粒子を処理する場合は、黒鉛粒子表面に多くの被覆されない部分が残される。よって、静置式の固定床化学蒸着処理法によつては、黒鉛粒子を完全に炭素で被覆することが出来ない場合がある。

【0037】これらの被覆方法に対して、流動床式の化学蒸着処理法は、黒鉛粒子の外表面を簡単かつ完全に炭素で被覆することができ、しかも結晶性の炭素が主として黒鉛粒子表面に蒸着する（以下、蒸着炭素と略す）。よって、化学蒸着処理は流動床反応炉を用いて行うことが望ましい。流動床反応炉を用いて化学蒸着処理を行うことにより、効率良く大量に化学蒸着処理をすることができる。更に、黒鉛粒子の表面を蒸着炭素で均一に被覆できる。

【0038】流動床式の化学蒸着処理においては、流動床反応炉中の黒鉛粒子は流動層を形成する。その流動層の高密度は、0.1～0.5g/cm³が望ましい。

【0039】化学蒸着処理温度は850～1200℃が好ましく、より好ましい温度は900～1200℃、更により好ましい温度は950～1150℃である。化学蒸着処理温度は、処理をする際に用いる炭素源としての有機物の種類により異なるが、化学蒸着処理温度が850℃未満の場合は、熱分解炭素の析出速度が小さく、化学蒸着処理に長時間を要するので好ましくない。

【0040】化学蒸着処理温度が高くなるに従って、有機物の炭素への変換率は高くなる。しかし、化学蒸着処理温度が1200℃を超えると、蒸着炭素が繊維状或は不定形のスス状に成長し、膜状に成長し難くなる。このため、均一な膜状の被膜の形成を目的とする本発明においては、化学蒸着処理を1200℃を超える温度で行うことは好ましくない。

【0041】化学蒸着処理の炭素源として好ましい有機物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ビリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素、又はその誘導体、或はその混合物が挙げられる。中でも、化学蒸着処理時にタールを生成し難いので、芳香族環が1箇のベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等の誘導体が好ましい。

【0042】又、石炭系のタールの蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、石油系の分解油、ナフサ分解タール油、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、及び前記脂肪族炭化水素の誘導体であるアルコールも単独で、或は混合物として用いることができる。更に、ア

セチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等の二重結合を有する有機物も用いることができる。

【0043】化学蒸着処理法により被覆する炭素の量は、核となる黒鉛粒子を基準としてその2～30wt%とすることが好ましく、更に好ましくは7～25wt%である。炭素を黒鉛粒子に2wt%以上被覆することにより、電解液溶媒の分解抑制作用が発現する。30wt%を超える場合は、電解液溶媒の分解抑制作用がほぼ飽和すると共に、得られる黒鉛粒子同士の接着が顕著となり、負極材料の粗大化を招きやすいため好ましくない。

【0044】化学蒸着処理において、流動床反応炉に供給する炭素源としての有機物は、不活性ガスで希釈した混合ガスの形態で供給することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等が挙げられる。入手や取扱いのしやすさから窒素が特に好ましい。

【0045】流動床反応炉を用いて化学蒸着処理を行う際には、不活性ガスは反応系内から酸素や未反応の残存有機物を排出させると共に、黒鉛粒子の流動床を形成する流動化媒体としても重要な役割を果たす。

【0046】混合ガス中の有機物の濃度は、生成する蒸着炭素の結晶性及び分子配向に大きな影響を与える。混合ガス中の好ましい有機物のモル濃度は、2～50%、更に好ましくは5～33%である。上記濃度範囲に混合ガス中の有機物濃度を調節することにより、簡単に所定の結晶性及び分子配向性を有する蒸着炭素層を黒鉛粒子表面に被覆できる。混合ガス中の有機物のモル濃度が2%未満の場合は、化学蒸着処理により得られる炭素層の結晶性は高いが、熱分解炭素の析出速度が小さく、化学蒸着処理に長時間を要するので好ましくない。一方、混合ガス中の有機物のモル濃度が50%を超える場合は、熱分解炭素の析出速度は大きい。しかし、蒸着により得られる炭素層の結晶性が低下し、更に蒸着炭素の形態が膜状ではなく繊維状或はスス状に成長する。このため、均一な炭素層の被膜を黒鉛粒子外表面に被覆することを目的とする本発明の負極材料の製造には好ましくない。

【0047】以上の諸条件を適宜選択し、その条件において化学蒸着処理を行うことにより、黒鉛粒子表面上に析出する炭素層の平均面間隔 d_{002} を、0.337nm未満にすることができるものであり、より好ましい被覆炭素層の平均面間隔 d_{002} は、0.3352～0.3369nm、更により好ましい平均面間隔 d_{002} は、0.3352～0.3359nmとすることができるものである。しかし、炭素層の平均面間隔は必ずしも上記範囲に有ることを必要とするものではない。

【0048】次に、上記負極材料を透過型電子顕微鏡等を用いて観察し、得られた結果につき図面を参照して説明する。負極材料の黒鉛粒子表面に蒸着した炭素層の特徴は以下の通りである。

【0049】図1は、本発明の負極材料の一例を示すも

のである。この模式的断面図に示す負極材料6は略平板状の黒鉛粒子2と、その表面を炭素で均一に被覆する炭素層4とからなる。

【0050】図2は図1中の境界線Aで示される部分の拡大図である。黒鉛粒子2及び炭素層4の分子配向を、図2を参照して詳細に検討すると以下の知見を得る。

【0051】図2に示されるように、略平板状の黒鉛粒子2は、側面(002面)を側面炭素層14で被覆され、また、上面(110面)を上面炭素層16で被覆されている。

【0052】図2において、上方から下方に向かって透過型電子顕微鏡の電子線Xを照射して上面炭素層16を観察すると、炭素110面の明瞭な格子像を観察することはできない。しかし、電子線回折法によると、炭素110面が観察される。

【0053】一方、上方から下方に向かって透過型電子顕微鏡の電子線Yを照射して側面炭素層14を観察すると、炭素002面の明瞭な格子像を観察することができる。従って、側面炭素層は結晶構造をなしており、しかも側面炭素層14の炭素110面は黒鉛粒子表面に平行であることが理論的に結論される。

【0054】この観察結果は、黒鉛粒子表面の炭素110面は炭素層の炭素110面で被覆されていること、更に黒鉛粒子表面の炭素002面も同様に炭素層の炭素110面で被覆されていることを意味する。

【0055】よって、本発明の負極材料は、炭素層の炭素110面で黒鉛粒子の全表面を被覆した構造のものであることが分かる。

【0056】なお、透過型電子顕微鏡観察により、炭素002面の層間隔を介して蒸着炭素層の結晶性及び分子配向を評価することもできる。

【0057】更に、上記の負極材料にリチウムイオンをインターカレーションしたものについて $^7\text{Li-NMR}$ を測定し、この $^7\text{Li-NMR}$ の測定結果を上記の負極材料の構造評価に用いることができる。

【0058】具体的には、負極材料を用いて形成した負極にリチウムイオンをインターカレーションする。次いで、リチウムイオンをインターカレーションした負極について $^7\text{Li-NMR}$ 測定を行う。塩化リチウム基準(0ppm)でケミカルシフトが、40～50ppmの位置の吸収スペクトルと、10～30ppmの位置の吸収スペクトルとからなる複合スペクトルを有するものは、リチウム二次電池用負極材料として好ましいものである。

【0059】ここで、40～50ppmの位置の吸収スペクトルは、高結晶性黒鉛粒子にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルである。また、10～30ppmの位置の吸収スペクトルは、結晶性の炭素層にインターカレーションしたリチウムイオンに由来するスペクトルである。これらの2つのスペク

トルの存在、及び存在位置、並びに90～120ppmの位置に吸収スペクトルが存在しないことは、本発明の負極材料を特徴づけるもので、特に炭素層が結晶性であることを示すものとして重要である。

【0060】一方、黒鉛粒子に非晶質炭素層を被覆した負極材料にリチウムイオンをインターカレーションしたものの⁷L i-NMR吸収スペクトルには、10～30ppmの吸収スペクトルは認められず、90～120ppmの位置に吸収スペクトルが観察される。

【0061】また、黒鉛粒子に低結晶性炭素層を被覆した負極材料にリチウムイオンをインターカレーションしたものの⁷L i-NMR吸収スペクトルには、10～30ppmの位置と、90～120ppmの位置にそれぞれ吸収スペクトルが観察されることがある。

【0062】上記電子顕微鏡、NMRの測定結果は、黒鉛粒子の全ての表面が炭素層の炭素110面で被覆され、かつその炭素層が結晶性炭素構造であることを示している。

【0063】従って、本発明において、結晶性炭素層とは上記透過型電子顕微鏡、NMRの測定結果から炭素110面の存在を確認することの出来る炭素層と定義できる。

【0064】更に、化学蒸着法により製造した本発明負極材料の炭素層は以下の性質を有する。

(1) 化学蒸着処理により被覆させる炭素、即ち蒸着炭素は、黒鉛粒子の分子配向の影響を大きく受け、黒鉛粒子の平均層間距離が小さければ、蒸着炭素の平均層間距離も小さい。

(2) 黒鉛粒子に蒸着した炭素層は、偏光顕微鏡下で分子配向を確認できる程度に、十分結晶化している。また、黒鉛粒子に蒸着した炭素層は結晶化組織を走査型顕微鏡でも十分確認できる程度に結晶化している。

(3) 黒鉛粒子に蒸着した炭素層の平均面間隔 d_{002} は、黒鉛粒子の平均面間隔と完全同一とまではいかないものの、黒鉛粒子の平均面間隔に非常に近い値であり、僅かに大きい値である。具体的には、その炭素層の平均面間隔 d_{002} は、0.3352～0.3369である。

【0065】図3は本発明の負極材料を製造する際に用いる流動床化学蒸着装置の一例を示すものである。

【0066】本発明の負極材料を製造するにあたって、黒鉛粒子は流動化した状態で化学蒸着処理することが好ましい。ここで流動化とは、反応器42の下部からガスを供給して粒子に浮力を与えることにより、反応器42内で個々の黒鉛粒子が浮遊し、激しく不規則な運動をする状態をいう。流動化した黒鉛粒子はその上部に明瞭な界面を持つので流動層又は流動床と呼ばれる。流動化した黒鉛粒子の体積は、静置している場合の体積の1.2～1.6倍程度に膨張した状態となることが多い。

【0067】流動化に用いるガスとしては、炭素源であ

る有機物ガス、又は有機物ガスと不活性ガスとの混合ガスが好ましい。

【0068】ガスの流れのみによって黒鉛粒子の流動化を行う場合には、反応器42の下部に公知の整流板（不図示）を設けてガスの流れが反応器42の断面に対して均一な流れとなるようにすることが好ましい。ガスの流れが不均一の場合には流動層を均一な状態に保持できず、極端な場合には、ガスが、流動層の中を泡立つように流れたり、特定のガス流路（ラットホール）を生じて流動層を形成しないことがある。

【0069】本発明においては、ガスの流れだけで黒鉛粒子を流動化しても良い。しかし、黒鉛粒子の性状に起因して安定した流動層が得られない場合には、反応器42の内部に攪拌機40を設けて黒鉛粒子を攪拌することが好ましい。これにより、より確実に均一な流動層を形成することができる。黒鉛粒子に炭素層を蒸着するにあたって、攪拌羽根41の先端における周速度は250～20000cm/分が好ましい。反応温度等の蒸着処理条件にもよるが、周速度が250cm/分未満の場合は攪拌羽根に炭素の沈着を起し易くなる。また、周速度が20000cm/分を超えるときは粒子の飛散が多くなり、収率が低下するので好ましくない。

【0070】又、攪拌機40を設ける代わりに、若しくは攪拌機40を設けると共に、反応器42の外部に振動機（不図示）を取付けて反応器42を振動し、間接的に黒鉛粒子に振動を与えることにより、均一な流動層を形成することができる。振動は反応器42の規模等により異なるが、例えば系の共振周波数2～30ヘルツ、振幅0.2～30mmとすることが好ましい。この振動は通常の電動式振動機により容易に発生させることができる。

【0071】蒸着処理の操作は、回分式でも連続式でも行うことができる。回分式の場合、黒鉛粒子を、黒鉛ホッパー22から反応器42内に供給する。また、連続式の場合は、その供給手段に制限はないが、例えば、定量式のスクリュウフィーダー（不図示）を用いて反応器42内に供給することができる。反応器42内では黒鉛粒子は流動化した完全混合状態にあるので、反応器42内に黒鉛粒子を供給する位置は特に制限がない。この流動化した状態にある黒鉛粒子を化学蒸着処理することによって、本発明の負極材料が反応器42内に生成する。

【0072】生成した負極材料を反応器42内から連続的に排出させる方法としては、例えば、負極材料取り出し孔46に連結した定量式のスクリュウフィーダー等で負極材料を抜き出す方法等がある。これ以外にも、流動層の上部から負極材料をオーバーフローさせて取り出す方法がある。

【0073】流動層は熱伝達が非常に良いので、流動層を所定の化学蒸着処理温度に昇温するには、通常は反応器42の外部から電気ヒーター44で加熱すれば充分で

ある。しかし、必要により混合ガスを予熱しても良い。

【0074】なお、図3中、24は炭素源、26は定量液体ポンプ、28は炭素源送液ライン、30は不活性ガス、32はガス流量計、34は不活性ガス-炭素源混合ライン、36はガス流量計、38は不活性ガスライン、48はバグフィルター、50は排気ラインである。

【0075】前述のように、黒鉛粒子の平均粒子径は1～100 μm のものが好ましい。この粒子径は、流動床式反応炉を用いて化学蒸着処理を行う場合は、特に好ましいものである。黒鉛粒子の平均粒子径が1 μm 未満の場合は、黒鉛粒子を炭素層で完全に被覆することが実質的に困難であり、またガス流により反応系外へ飛散する黒鉛粒子の量が多くなって負極材料の収率が低下するので好ましくない。一方、平均粒子径が100 μm を超えると、均一な流動層の形成が困難になる場合があるので好ましくない。

【0076】黒鉛粒子の真密度は、約2 g/cm^3 である。化学蒸着処理中の流動化状態にある黒鉛粒子の嵩密度の好ましい範囲は、0.1～0.5 g/cm^3 程度である。流動化状態の黒鉛粒子の嵩密度が低いほど化学蒸着処理は均一に行われる傾向にある。しかし、流動化状態の黒鉛粒子が嵩密度が0.1 g/cm^3 未満の場合は、嵩密度を更に低下させても、それに比例して蒸着の均一化の向上がされ難くなる。むしろ、嵩密度を低くするために、より大きな装置が必要になると共に、黒鉛粒子を流動化させるために供給するガス量が多くなり、それにつれて、そのガスを加熱するために多くのエネルギーを必要とするようになるので好ましくない。一方、流動化状態の黒鉛粒子の嵩密度が0.5 g/cm^3 を超える場合は、反応炉中でガスが偏流して黒鉛粒子の均一な流動化状態を保ち難い。このため黒鉛粒子の化学蒸着処理を均一に行うことが困難となる。

【0077】上記嵩密度の流動層において行う化学蒸着処理は、次に示すように反応器空間中の粒子の体積占有率から見て、好ましい処理環境であることが理解できる。例えば、用いる黒鉛粒子の真密度は約2 g/cm^3 であるから、蒸着処理において黒鉛粒子が嵩密度0.2 g/cm^3 の良好な流動化状態を形成する場合、反応器空間中の黒鉛粒子の体積占有率は10体積%となる。従って、反応器中の90体積%はガスで占有されることとなり、これは黒鉛粒子の9倍の体積を占有していることになる。このため黒鉛粒子は十分に広い空間内に保持された状態で激しく不規則な運動をすることになる。この流動化状態における化学蒸着処理においては、固気接触が十分に達成され、固気接触効率が高くなり、その結果有機物から炭素層への変換率が高いものとなる。更に、得られた蒸着膜も均一なものとなる。また更に、固気接触域は流動層で行われるので、黒鉛粒子が激しく不規則運動をするのに十分な広い空間が確保されている。このため、黒鉛粒子同士の接着等のトラブルも回避できる。

これに対し、従来の化学蒸着処理は、静置した状態で蒸着処理するものである。従って、固気接触効率が低く、しかも黒鉛粒子間の接着等のトラブルが生じ易いものである。

【0078】本発明の負極材料を流動化状態で化学蒸着処理して製造する装置としては、流動床化学蒸着装置であれば、種々の様式の流動床化学蒸着装置を用いることができる。

【0079】図4は本発明の負極材料を製造する流動床化学蒸着装置の別の例を示すものである。

【0080】図4において、反応器84は連続式型反応器であり、反応器84の外部を覆って取り付けられた電気ヒーター86により反応器84の内部を加熱することができる。また反応器84下部の外側には電動振動機82を設けている。タンク62内の黒鉛粒子は定量フィーダー64によって反応器84下部に送られ、ここから反応器84内に供給される。生成物である負極材料は反応器84の上部から生成物取り出しライン88を通して生成物受け器90に排出される。

【0081】一方、炭素源66としての有機物は、定量液体ポンプ68により、炭素源送液ライン70を通して反応器84の下部から反応器84内部に供給される。また、反応器84の下部に連結した不活性ガスライン80から、反応器84内に不活性ガス72を供給する。これにより、反応器84中の粒子を流動化させる。更に、電動振動機82を作動させることにより反応器84中の黒鉛粒子を振動させる。これらの作用により、反応器84内の黒鉛粒子（不図示）の安定した流動化状態を形成させる。以上の操作で黒鉛粒子に炭素層を被覆し、負極材料を得る。

【0082】なお、図4中、74はガス流量計、76は不活性ガス-炭素源混合ライン、78はガス流量計、92はバグフィルター、94は排気ラインである。

【0083】図5は本発明の負極材料を製造する流動床装置の更に別の例を示すものである。

【0084】図5において、反応器124は連続式型反応器である。反応器124の外部を覆って取り付けられた電気ヒーター126により反応器124の内部を加熱することができる。また反応器124下部の外部には電動振動機122を設けている。黒鉛粒子はタンク102から定量フィーダー104によって反応器124上部より反応器124内に供給される。生成物である負極材料は反応器124の下部から生成物取り出しライン128を通して生成物受け器130に排出される。

【0085】一方、炭素源106としての有機物を定量液体ポンプ108により炭素源送液ライン110を通して反応器124の下部から反応器124内部へ供給される。また、反応器124の下部に設けた不活性ガスライン120から、反応器124内に不活性ガス112を供給する。この不活性ガスの供給により、反応器124中

の黒鉛粒子を流動化させると共に、電動振動機122を作動させることにより反応器124中の黒鉛粒子を振動させる。これにより、反応器124内の黒鉛粒子（不図示）の安定した流動化状態を形成させる。以上の操作で黒鉛粒子に炭素層を被覆し、負極材料を得る。

【0086】なお、図5中、114はガス流量計、116は不活性ガス-炭素源混合ライン、118はガス流量計、132はバグフィルター、134は排気ラインである。以上のようにして製造した本発明の負極材料を用いて、リチウムイオン二次電池の負極を調製する方法は特に限定されないが、その一例を以下に示す。

【0087】負極材料に、バインダー（例えば、PVD F：ポリビニリデンフルオライド）を溶解した溶剤（例えば、1-メチル-2-ピロリドン）を加え、十分に混練する。この操作により、負極材料濃度40wt%以上の高濃度の負極材料スラリーを調製することができる。この負極材料スラリーを、金属箔（例えば銅箔）からなる集電体にドクターブレード等を用いて20～100μmの厚みにコーティングする。これを乾燥させることにより、負極材料粒子が金属箔集電体に密着する。必要があれば加圧して密着性を高め、またコーティング層の厚みを均一化する。バインダーには公知の材料、例えば、各種のピッチ、ラバー、合成樹脂等を用いることができる。これらの中でもPVDFやEPDM（エチレンプロピレンジエンモノマー）やカルボキシメチルセルロース（CMC）が好適である。なお、負極材料とバインダーとの混合比（重量比）は100：2～100：20とすることが望ましい。

【0088】正極材料は特に限定されないが、当業者に公知の LiCoO_2 、 LiNiO_2 又は LiMn_2O_4 等のリチウム含有化合物、或はこれらの混合物が好適である。粉末状の正極材料は、必要があれば導電材を加え、バインダーを溶解した溶剤等と十分に混練後、集電体と共に成形して調製できる。又、セパレーターについても特に限定はなく、公知の材料を用いることができる。

【0089】電解液の主溶媒である非水溶媒としては、リチウム塩を溶解する非プロトン性低誘電率の公知の溶媒が挙げられる。例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（以下DMCと略す）、メチルエチルカーボネート（以下MECと略す）、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1、3-ジオキソラン、4-メチル-1、3-ジオキソラン、1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒を単独で、又は2種以上の溶媒を混合して用いることができる。

【0090】電解質として用いるリチウム塩としては、

LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等があり、これらの塩を単独、又は2種類以上の塩を混合して用いることができる。

【0091】なお、上記電解液の主溶媒である非水溶媒と電解質とをゲル化したゲル電解質、又はポリエチレンオキシド若しくはポリアクリロニトリル等の高分子電解質等を用いてリチウムポリマー二次電池とすることもできる。

【0092】更には、固体電解質を用いて全固体リチウム二次電池を製造することもできる。

【0093】これら二次電池の構成自体は公知のものである。

【0094】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。

【0095】

【実施例】以下の実施例1～4、及び比較例1においては、各物性値は以下の方法で測定した。

【0096】蒸着炭素量： 島津製作所製熱重量分析装置GDT-50を用い、空気流中で重量の減少を測定し、基材黒鉛と明確に異なる重量減少分を蒸着炭素量とした。

【0097】平均粒子径： 島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD1100を用いて測定した。

【0098】比表面積： 日本ベル製表面積測定装置を用い、液体窒素温度で窒素吸着量を多点法で測定し、BET法で比表面積を求めた。

【0099】タップ密度： 100mlのガラス製メスシリンダーに試料を入れてタッピングし、試料の容積が変化しなくなったところで試料容積を測定し、試料重量を試料容積で除した値をタップ密度とした。

【0100】平均面間隔 d_{002} ： 東芝製X線回折装置XC-40Hを用い、Cu-K α 線をNiで単色化し、高純度シリコンを標準物質として学振法で測定した。

【0101】（実施例1～4、比較例1）ブラジル産天然黒鉛を振動ロッドミルで圧縮粉碎し、粒子径45μm以下（平均粒子径18μm）の黒鉛粒子を得た。図3に示す流動床反応器22を用いて、この黒鉛粒子を熱化学蒸着処理した。

【0102】図3において、反応器42は直径100mm、加熱部管長300mmのバッチ式型反応器であり、反応器42の外部を覆って取り付けられた電気ヒーター44により、反応器42の内部を加熱することができる。また反応器42の内部には攪拌機40を設けた。黒鉛粒子500gをホッパー22から反応器42内に供給した。黒鉛粒子を反応器42内に供給した後、反応器42の下部に設けた不活性ガスライン38を通して、反応器42内に不活性ガス30として窒素を1L/minの流量で供給した。この状態で反応器42内を昇温して反

応器 4 2 内が 900℃に到達した後、定量液体ポンプ 2 6 を用いて炭素源 2 4 としてベンゼンを 2 mL/min の流量で反応器 4 2 の下部に供給した。

【0103】下方から上方へ反応器 4 2 内を流れるガス流により反応器 4 2 中の黒鉛粒子を流動化させると共に、攪拌機 4 0 を攪拌羽根先端周速度 1200 cm/分で作動させることにより反応器 4 2 中の黒鉛粒子を攪拌した。これにより、反応器 4 2 内の黒鉛粒子（不図示）の安定した流動化状態を形成した。この状態で黒鉛粒子

表 1

セル	2 極 (対照極 : 金属リチウム)
試料量 (負極材料)	10 mg
電極面積	2.5 cm ²
バインダー	PVDF* ¹ 9 wt %
黒鉛スラリー調製溶媒	1-メチル-2-ピロリドン
乾燥条件	130℃・5 hr 真空中
電解質, 濃度	LiPF ₆ , 1 M/L
電解液溶媒組成	PC* ² /MEC* ³ /EC* ⁴ /DMC* ⁵ = 1/1/0.33/0.672 (体積比)
定電流充電時 電流 電流密度	1 mA 0.4 mA/cm ²
定電圧充電時 電圧 時間	1 mV 1 hr
放電容量計測範囲	1 mV~1.5 V

* 1 PVDF : ポリビニリデンフルオライド

* 2 PC : プロピレンカーボネート

* 3 MEC : メチルエチルカーボネート

* 4 EC : エチレンカーボネート

を所定の時間熱化学蒸着処理した。所定時間の 1 バッチの処理が終了した後、生成物は反応器 4 2 の下部に設けた生成物取り出し孔 4 6 から排出させた。

【0104】得られた負極材料の 45 μm 篩下試料について、表 1 の条件で、リチウムイオン二次電池用負極材料としての評価試験を行った。その評価試験結果を表 2 に示す。

【0105】

【表 1】

* 5 DMC : ジメチルカーボネート

【0106】

【表 2】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
化学蒸着時間 (分)	30	60	120	240	0 ^{*1}
蒸着炭素量(wt%)	7	14	20	24	0
平均粒子径 (μm)	14.6	17.0	17.2	20.2	12.6
比表面積 (m^2/g)	3.35	2.75	1.90	0.98	7.08
タップ密度 (g/cm^3)	0.782	0.837	0.876	0.929	0.775
炭素層 平均面間隔 (nm)	0.33550	0.33548	0.33546	0.33548	(0.33520) ^{*2}
充放電試験結果 放電容量 (mAh/g) クーロン効率 (%)	360 90.2	355 91.2	353 92.3	353 92.2	PC分解 により 測定不能

*1 化学蒸着処理を行っていない黒鉛粒子

*2 黒鉛の平均面間隔の値である。

表2に示すように、実施例1～4の負極材料は、炭素層の平均面間隔 d_{002} が0.337nm未満であり、更にNMR、電子顕微鏡の観察結果から、黒鉛粒子が結晶性炭素層で被覆された負極材料であった。しかも、充放電試験結果に示すように、これらの負極材料は、電解液溶媒を分解することなく、高い放電容量及び高いクーロン効率を有している。

【0107】また、実施例3の負極材料をポリエステル樹脂に埋め込み、常法により研磨し、反射偏光顕微鏡下に組織を観察した。その結果、図6に示すように負極材料は全ての部分で光学的異方性を示し、蒸着した炭素層が基材の黒鉛粒子と同じ分子配向を持って析出し、黒鉛粒子を被覆していることが確認された。

【0108】(実施例5) 実電池の製作
正極活物質(LiCoO_2)と、導電材(人造黒鉛)とを9:1(重量基準)で混合した。これをPVDfを5wt%含有する1-メチル-2-ピロリドン溶液に分散させて LiCoO_2 スラリーを調製した。同スラリーをドクターブレードを用いてアルミニウム箔上に厚さ60 μm に塗布した後、130℃で2時間乾燥して正極を調製した。

【0109】実施例3の負極材料を、PVDfを9wt%含有する1-メチル-2-ピロリドン溶液に分散させて、負極材料濃度65wt%のスラリーを調製した。得られた負極材料スラリーを、ドクターブレードを用いて銅箔上に厚さ30 μm に塗布し、130℃で2時間乾燥

して負極を調製した。

【0110】セパレーターとしてセラニーズ社製セルガードを使用した。セパレーターを介して、正極と負極とを積層して巻取り、これを負極を兼ねたステンレス缶に入れた。電解質として濃度1M/Lの LiPF_6 を溶解した、PC/メチルカーボネート/EC(体積比1:1:1.5)の溶液を負極缶に注入した後、正極蓋をして、リチウムイオン二次電池を製作した。

【0111】この電池を用いて、200mAで、4.2Vと2.7Vの電位の間にこの電池の充放電をさせた。その結果、本電池の容積エネルギー密度は377Wh/Lであった。又、1000回の充放電を行ったが、1000回目の放電量は初回の放電量の92%であった。又、25℃放電容量と比較して、60℃放電容量は102%、0℃放電容量は98%であった。以下の実施例6、並びに比較例2及び3においては、各物性値は、以下の方法で測定した。

【0112】蒸着炭素量： 島津製作所製熱重量分析装置GDT-50を用い、空気流下で重量減少を測定し、基材黒鉛と明確に異なる重量減少分を蒸着炭素量とした。

【0113】平均粒子径： 島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置SALD1100を用いて測定した。

【0114】比表面積： 日本ベル製表面積測定装置BELSORB28を用い、液体窒素温度で窒素吸着量を多点法で測定し、BET法で比表面積を求めた。

【0115】タップ密度： 100mlのガラス製メス

シリンダーに試料を入れてタッピングし、試料の容積が変化しなくなったところで試料容積を測定し、試料重量を試料容積で除した値をタップ密度とした。

【0116】平均面間隔 d_{002} ：理学製X線回折装置LINT1111を用い、Cu-K α 線をNiで単色化し、高純度シリコンを標準物質として学振法で測定した。

【0117】透過型電子顕微鏡及び電子線回折：日本電子製透過型電子顕微鏡2000FXを用い、明視野像撮影及び電子線回折測定を行った。

【0118】 ^7Li 固体NMR：ブルカー製固体核磁気共鳴装置DSX300wbに多核種広幅プローブヘッドを装着し、塩化リチウム水溶液を標準として測定を行った。

【0119】（実施例6）ブラジル産天然黒鉛を振動ロッドミルで圧縮粉碎した後、 $53\mu\text{m}$ で篩分けをし、その篩下であるタップ密度 $0.800\text{g}/\text{cm}^3$ の黒鉛粒子を得た。次いで、寸法等は異なるが、形状は同一の図3に示す流動床反応器42を用いて、上記の黒鉛粒子を熱化学蒸着処理した。

【0120】図3において、反応器42は直径 500mm 、加熱部管長 1500mm のバッチ式縦型反応器であり、反応器42の外部を覆って取り付けた電気ヒーター44により反応器42の内部を加熱することができる。また反応器42の内部には攪拌機40を設けた。黒鉛粒

子 60kg はホッパー22から反応器42内に供給された。

【0121】黒鉛粒子を反応器42内に供給し、反応器42の下部に設けた不活性ガスライン38を通して反応器42内に不活性ガスとして窒素30を $50\text{L}/\text{min}$ の流量で供給した。この状態で反応器42内を昇温した。反応器42内が 1000°C に到達した後、炭素源24としてトルエンを定量液体ポンプ26を用いて $158\text{mL}/\text{min}$ の流量で反応器42の下部に供給した（トルエン-窒素混合ガス中のトルエンのモル濃度： 40% ）。下方から上方へ反応器42内を流れるガス流により反応器42中の黒鉛粒子を流動化させた。更に、攪拌機40を攪拌羽根先端周速度 $1200\text{cm}/\text{分}$ で作動させ、これにより反応器42中の黒鉛粒子を攪拌した。これにより、反応器42内の黒鉛粒子（不図示）の安定した流動化状態を形成した。この状態で黒鉛粒子を120分間化学蒸着処理した。この1バッチの処理が終了した後、生成物は反応器42の下部に設けた生成物取り出し孔46から排出させた。

【0122】得られた負極材料の $53\mu\text{m}$ 篩下試料について、表3の条件で、リチウムイオン二次電池用負極材料としての評価試験を行った。その評価試験結果を表4に示す。

【0123】

【表3】

表3

セル	2極（対照極：金属リチウム）
試料量（負極材料）	10mg
電極面積	2.5cm ²
バインダー	PVDF* ¹ 9wt%
黒鉛スラリー調製溶媒	1-メチル-2-ピロリドン
乾燥条件	130℃・5hr 真空中
電解質，濃度	LiPF ₆ ，1M/L
溶媒組成	電解液A PC* ² /EC* ³ /MEC* ⁴ =25/25/50 (vol%) 電解液B =50/17/33 (vol%) 電解液C =70/10/20 (vol%)
定電流充電時 電流 電流密度	1mA 0.4mA/cm ²
定電圧充電時 電圧 時間	1mV 1hr
放電容量計測範囲	1mV～1.5V

*1 PVDF：ポリビニリデンフルオライド

*2 PC：プロピレンカーボネート

*3 EC：エチレンカーボネート

*4 MEC：メチルエチルカーボネート

【0124】

【表4】

表4

実施例No又は比較例No	実施例6	比較例2	比較例3
化学蒸着時間 (分)	120	120	120 ^{*1}
被覆炭素量 (wt%)	17.6	16.8	17.1
平均粒子径 (μm)	19.5	20.8	20.2
比表面積 (m^2/g)	2.00	2.55	2.06
タップ密度 (g/cm^3)	0.852	0.851	0.833
炭素層平均面間隔 (nm)	0.33548	0.33550	— ^{*2}
充放電試験結果 (電解液A) 放電容量 (mAh/g) クーロン効率 (%)	353 88.2	354 49.3	325 65.2
充放電試験結果 (電解液B) 放電容量 (mAh/g) クーロン効率 (%)	355 89.0	PC分解 により 測定不能	311 30.6
充放電試験結果 (電解液C) 放電容量 (mAh/g) クーロン効率 (%)	345 87.7	PC分解 により 測定不能	PC分解 により 測定不能

*1 被覆ピッチ炭化のための熱処理時間

*2 ピークがブロードで測定不能

実施例6の負極材料の炭素層を、透過型電子顕微鏡を用いる電子線回折法により構造解析した。負極材料は図1に示す平板状の形状である。この負極材料の透過型電子顕微鏡写真を図7に示す。図7の透過型電子顕微鏡写真に示すように、負極材料の炭素層には明瞭な炭素002面の格子縞が認められた。この格子縞間隔、即ち炭素002面の平均面間隔は0.33645nmであった。また、この側面炭素層14の面方向(図2のY方向)に電子線を照射して得た電子線回折写真を図8に示す。図8は、結晶性炭素の炭素002面を示している。

【0125】なお、この負極材料の上面の平板状部に形成された上面炭素層16についても、上面炭素層の面に垂直方向(図2のX方向)に透過型電子顕微鏡の電子線を照射して電子線回折写真を得た。その写真は、結晶性炭素の炭素110面を示していた。

【0126】次に、充電状態(負極材料にリチウムイオンをインターカレーションした状態)の負極材料の⁷Li-NMRの測定結果を図9に示す。42.9ppmに、天然黒鉛にインターカレーションしたリチウムイオンが観察された。また、15.1ppmに、結晶性炭素

にインターカレーションした或は吸蔵されたリチウムイオンが観察された。

【0127】以上の結果から、黒鉛粒子は、黒鉛粒子の表面と炭素層の炭素110面とを平行にして炭素層で被覆され、且つ被覆炭素層は結晶性であることが明らかである。

【0128】(比較例2)実施例6で用いた黒鉛粒子10gを固定床化学蒸着反応器に仕込み、実施例6と同一濃度(40モル%)のトルエン-窒素混合ガスを用いて化学蒸着処理を行った。得られた負極材料について、表3の条件でリチウムイオン二次電池用負極材料としての評価試験を行った。その評価試験結果を表4に示す。表4に示すように、固定床化学蒸着法で製造した負極材料は、黒鉛粒子表面の炭素被覆が不完全であることが明らかである。

【0129】なお、固定床化学蒸着反応器は、石英製円筒状反応器内に黒鉛板を取付けたものである。前記黒鉛板状に黒鉛粒子を盛上げ、反応器外部から加熱しながら混合ガスを供給した。反応器は直径95mm、長さ800mm、黒鉛板は95mm×120mmの平板状であった。蒸着温度は1000℃であった。

【0130】(比較例3)実施例6で用いた黒鉛粒子1

00gと、コールタールピッチ由来のメソフェースピッチ（軟化点295℃、固定炭素量82wt%）25gとを320℃で混練後冷却し、次いで粉碎した。これを330℃で30分間空気流通下に加熱し、被覆ピッチの不融化を行った。その後、昇温速度10℃/minで1000℃まで昇温した。次いで、同温度で120分間熱処理を行い、負極材料を調製した。得られた負極材料について、表3の条件でリチウムイオン二次電池用負極材料としての評価試験を行った。その評価試験結果を表4に示す。表4に示すように、黒鉛粒子とピッチとを混練後炭化して製造した負極材料は、黒鉛粒子表面の炭素被覆が不完全であることが明らかである。

【0131】図10は、充電状態（負極材料にリチウムイオンをインターカレーションした状態）の比較例3の負極材料の⁷Li-NMRの吸収スペクトルを示す。この吸収スペクトルによれば、15ppmの位置に結晶性炭素にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルが、また110ppmの位置に等方性炭素にインターカレーションしたリチウムイオンに由来する吸収スペクトルが認められる。

【0132】上述したように、実施例6の黒鉛粒子を流動床化学蒸着法で被覆した蒸着炭素層は、炭素110面で黒鉛粒子の全表面を被覆している結晶性炭素層である。

【0133】一方、比較例2の黒鉛粒子を固定床化学蒸着法で被覆した蒸着炭素、及び比較例3の黒鉛粒子とピッチとを混練後炭化した被覆炭素は、黒鉛粒子表面の炭素による被覆が不完全である。

【0134】以上の事実は、低結晶性炭素層で被覆した黒鉛粒子をリチウムイオン二次電池用負極材料とする従来の負極材料からは、全く予想されなかった知見である。

【0135】一方、流動床を採用する化学蒸着処理法によると、黒鉛粒子は、炭素源となる有機物と、必要により共存させる不活性ガスと、更には前記有機物の分解ガスとによって浮遊状態におかれているため、常にその全表面が、これらのガスで均一に覆われている。このため、黒鉛粒子の全表面を少量の炭素で均一にかつ完全に被覆することが出来る。

【0136】更に、上記流動床化学蒸着処理法において諸条件を適切に設定して得られた負極材料は、この炭素層が結晶性であるに加えて、この炭素層は黒鉛粒子の全表面を炭素層の炭素110面で被覆した構造である。しかも、炭素層を従来よりも薄く形成しても黒鉛粒子の全表面を均一にかつ完全に被覆することができるものである。その結果として、

（1）被覆炭素量が少ないため、更に高い充放電速度が得られる

（2）被覆炭素量が少ないため、負極材料中の黒鉛の占める割合が高い。このため高い放電容量を有する

（3）黒鉛粒子の全表面を炭素層で均一にかつ完全に被覆するため、クーロン効率が高い

（4）黒鉛粒子の全表面を炭素層で均一にかつ完全に被覆するため、PC等の溶媒の分解を抑制する。このためこの負極材料を用いて形成した電池は溶媒の分解ガスに基づく爆発の危険を防止する等の利点がある。

【0137】以上のような利点は、低結晶性炭素で被覆した黒鉛をリチウムイオン二次電池用負極材料とする従来の知見からばかりでなく、黒鉛粒子と、この黒鉛粒子を固定床化学蒸着法で被覆した蒸着炭素とからなる負極材料からも、黒鉛粒子とピッチとを混練後炭化することにより得られる負極材料からも全く予想されないことである。

【0138】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用負極材料は、黒鉛粒子と、化学蒸着処理法を用いて黒鉛粒子の表面を炭素110面で結晶性炭素で被覆した炭素層からなるので、これを用いて製造したリチウム二次電池は、高速充放電が可能であり、放電容量が大きく、クーロン効率が高く、低温特性並びに高温特性等に優れており、更にPC等の溶媒の分解を抑制して電池を爆発から守り安全なものにするという利点を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウム二次電池用負極材料の一例を示す模式的断面図である。

【図2】図1に示す負極材料の部分Aの拡大図である。

【図3】本発明のリチウム二次電池用負極材料製造用化学蒸着処理装置の一例を示す概略図である。

【図4】本発明のリチウム二次電池用負極材料製造用化学蒸着処理装置の別の例を示す概略図である。

【図5】本発明のリチウム二次電池用負極材料製造用化学蒸着処理装置の更に別の例を示す概略図である。

【図6】本発明のリチウム二次電池用負極材料の一例を示す偏光電子顕微鏡写真である。

【図7】本発明のリチウム二次電池用負極材料の一例を示す透過型電子顕微鏡写真である。

【図8】本発明のリチウム二次電池用負極材料の一例を示す電子線回折写真である。

【図9】リチウムイオンをインターカレーションした本発明のリチウム二次電池用負極材料の一例を示す⁷Li-NMRスペクトルである。

【図10】リチウムイオンをインターカレーションした比較例3のリチウム二次電池用負極材料を示す⁷Li-NMRスペクトルである。

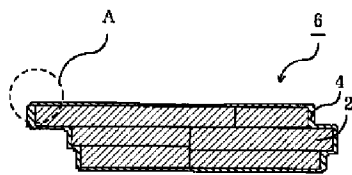
【符号の説明】

- 2 黒鉛粒子
- 4 被覆炭素層
- 6 負極材料
- 14 側面炭素層

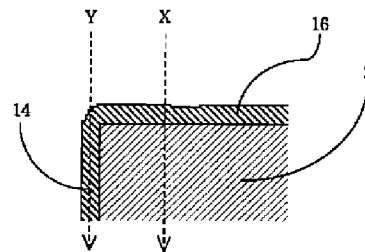
16 上面炭素層
 22 黒鉛ホッパー
 24 炭素源
 26 定量液体ポンプ
 28 炭素源送液ライン
 30 不活性ガス
 32 ガス流量計
 34 不活性ガス-炭素源混合ライン
 36 ガス流量計
 38 不活性ガスライン
 40 攪拌機
 41 攪拌羽根
 42 反応器
 44 電気ヒーター
 46 負極材料取り出し孔
 48 バグフィルター
 50 排気ライン
 62 タンク
 64 定量フィーダー
 66 炭素源
 68 定量液体ポンプ
 70 炭素源送液ライン
 72 不活性ガス
 74 ガス流量計
 76 不活性ガス-炭素源混合ライン
 78 ガス流量計

80 不活性ガスライン
 82 電気振動機
 84 反応器
 86 電気ヒーター
 88 生成物取り出しライン
 90 生成物受け器
 92 バグフィルター
 94 排気ライン
 102 タンク
 104 定量フィーダー
 106 炭素源
 108 定量液体ポンプ
 110 炭素源送液ライン
 112 不活性ガス
 114 ガス流量計
 116 不活性ガス-炭素源混合ライン
 118 ガス流量計
 120 不活性ガスライン
 122 電気振動機
 124 反応器
 126 電気ヒーター
 128 生成物取り出しフィーダー
 130 生成物受け器
 132 バグフィルター
 134 排気ライン

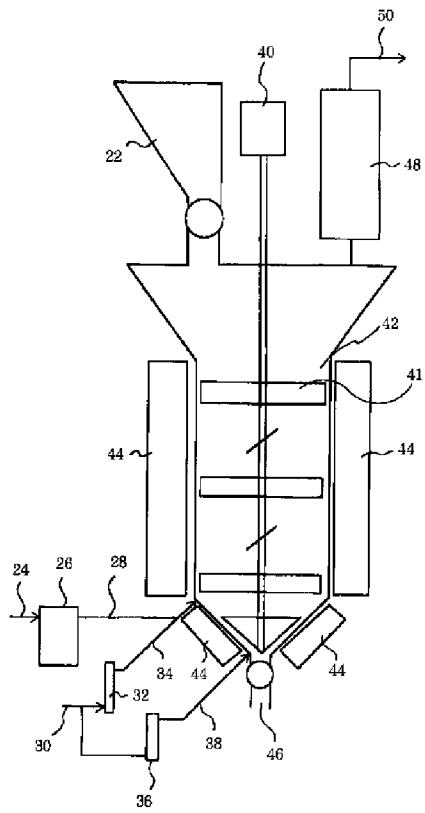
【図 1】



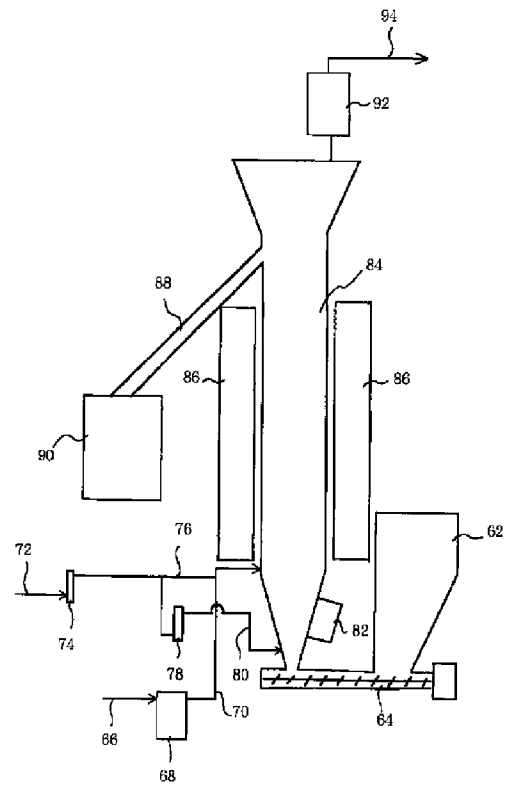
【図 2】



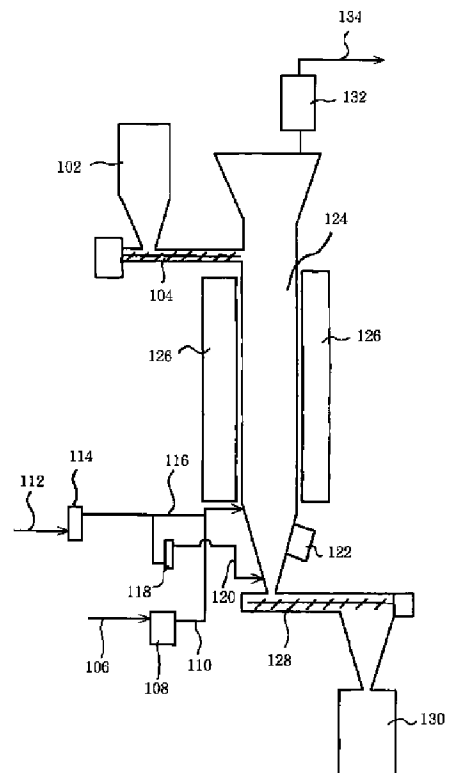
【図 3】



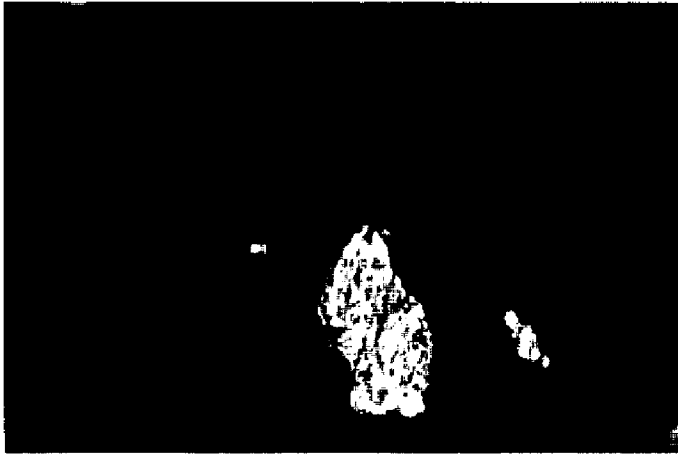
【図 4】



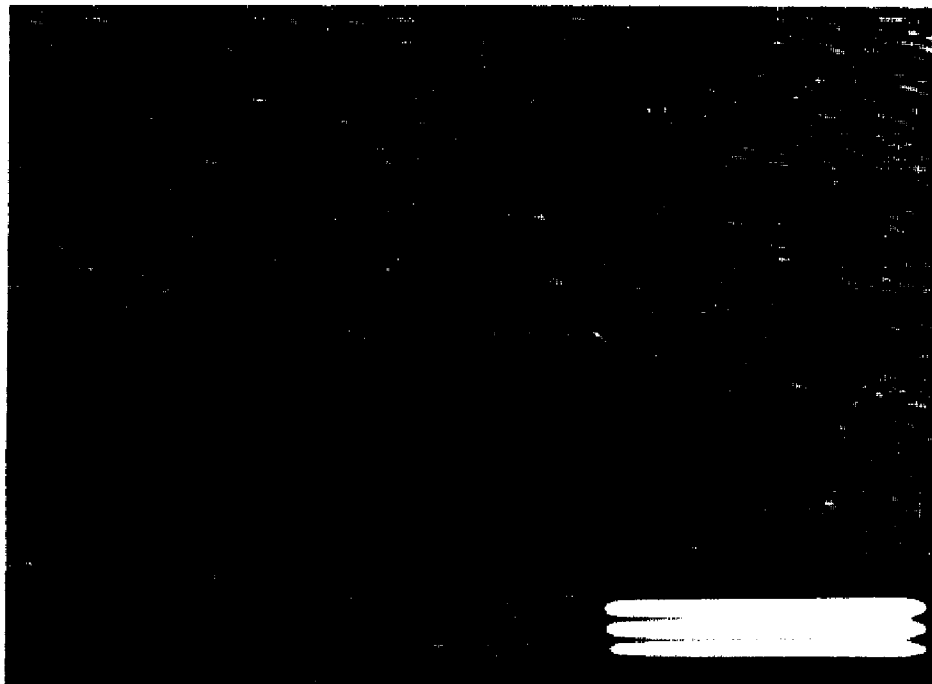
【図 5】



【図6】

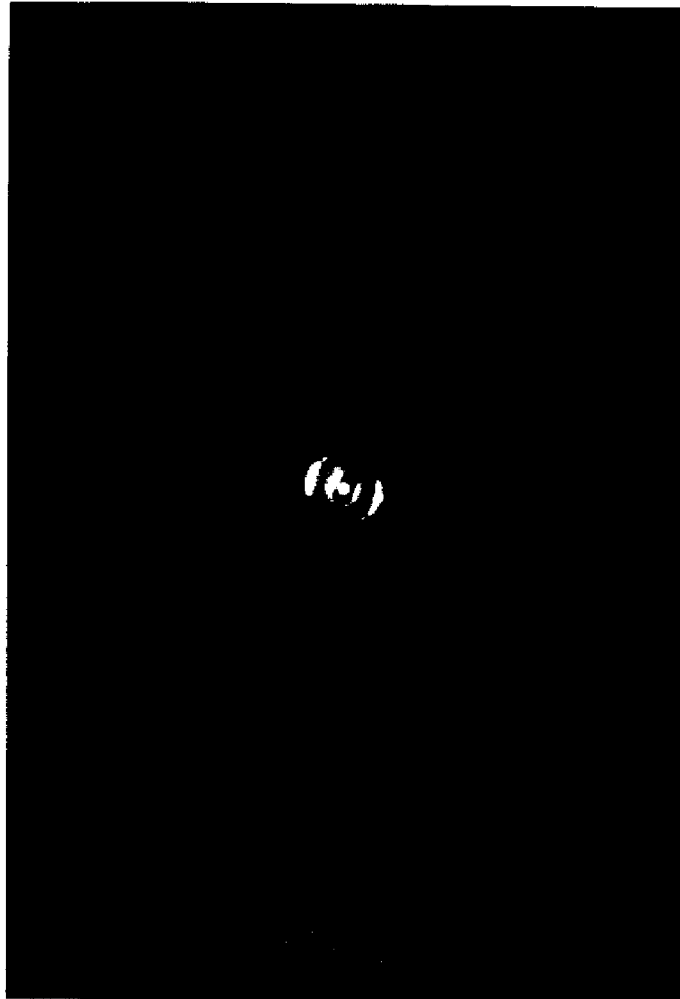


【図7】

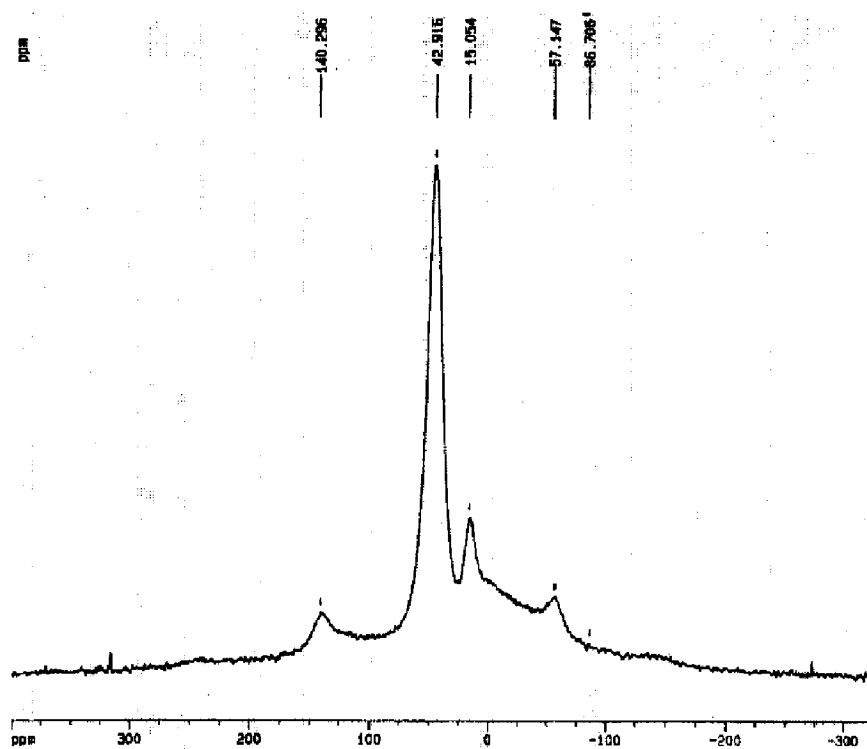


10nm

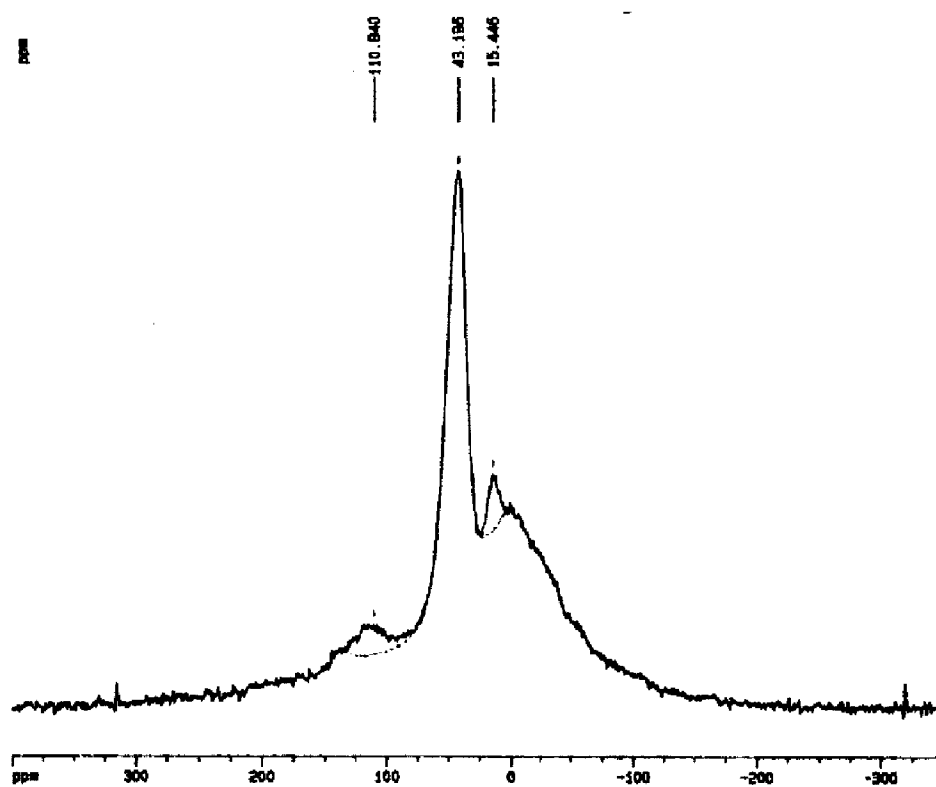
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72) 発明者 梅野 達夫
福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地
三井鉱山株式会社総合研究所内
(72) 発明者 蛭田 孝士
福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地
三井鉱山株式会社総合研究所内
(72) 発明者 安元 義徳
福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地
三井鉱山株式会社総合研究所内

(72) 発明者 綱分 忠則
福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地
三井鉱山株式会社総合研究所内
(72) 発明者 松長 修
福岡県北九州市若松区響町 1 丁目 3 番地
三井鉱山株式会社総合研究所内
(72) 発明者 岩永 勝介
栃木県栃木市国府町 1 番地 三井鉱山マテ
リアル株式会社栃木プレシジョン内